

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-13108

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-92204

(22)出願日 平成5年(1993)3月26日

(31)優先権主張番号 特願平4-115284

(32)優先日 平4(1992)4月9日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 梶原 鳴雪

愛知県名古屋市名東区西山台117

(72)発明者 荻野 隆夫

埼玉県所沢市北原町870-5

(72)発明者 宮崎 忠昭

東京都東大和市立野3-1293-10

(72)発明者 川越 隆博

埼玉県所沢市青葉台1302-57

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【構成】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又は25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用した非水電解質電池を提供する。

【効果】 本発明の非水電解質電池は、電解質としてホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又はホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用しているので、短絡などの異常時にも破裂、発火等の危険性がなく、かつ優れた電池性能を達成できるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 請求項1記載の電池において、上記電解質として、25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 請求項1又は2記載の電池において、上記ホスファゼン誘導体が $(NPR_2)_n$ （但し、Rは一価の有機基、nは3～15）で示される環状型ホスファゼン誘導体又はリンと窒素の鎖状結合を骨格に持つ $R_3(P=N)_m-PR_4$ （但し、mは1～20、Rは一価の有機基、O、又はCの中から選ばれる）で示される鎖状型ホスファゼン誘導体であることを特徴とする非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質電池に関し、特に短絡時における破裂、発火の危険性を取り除き、かつ高電圧、高放電容量などの優れた電池性能も同時に達成した非水電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度という特徴を有し、優れた自己放電性を示すことから、近年、特にパソコン、VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用電池として非常に注目されている。また、これらの用途に用いる二次電池としてはニカド電池が主流となっているが、このニカド電池の代替として非水電解質電池の二次電池化も種々開発が試みられ、その一部は商品化されている。

【0003】 上記非水電解質電池の負極を形成する材料としてはアルカリ金属、特にリチウム金属やリチウム合金が多用されているが、これらは水系電解液と激しく反応するため、電解質としては、例えば非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒をベースとした非水電解質電池が使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 非水電解質電池は上記のように高性能ではあるものの、安全性において問題がある。即ち、非水電解質電池の負極に用いるアルカリ金属、特にリチウム金属やリチウム合金等は水分に対して非常に高活性であり、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入したときに、上記負極材料と水とが反応して水素が発生したり発火したりする場合もある。

【0005】 また、リチウム金属は低融点（約170

℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、このため電池が溶融するなど、非常に危険な状況を引き起こすことが懸念される。更に、電池の発熱につれて上記有機溶媒をベースとする電解液が気化又は分解し、このためガスが発生したり、このガスにより電池の破裂、発火が引き起こされる危険性も高くなる。

【0006】 例えば、無機化合物を正極、リチウム金属を負極、非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を電解液として単三型の筒形電池を作製し、この電池の両極を外部短絡させた場合、150℃以上の発熱が見られ、その結果、電池の破裂し、最終的に発火にまで至ることもある。

【0007】 そこで、非水電解質電池の安全性を確保する方法として、例えば筒形電池の場合、電池の短絡時や過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇したとき、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより所定の電流以上の過大電流が電池に流れることを抑止するような機構を電池に設けることが提案されている。

【0008】 しかし、このような機構がすべて信頼できるわけではなく、うまく作動しない場合、過大電流による発熱が大きくなり危険な状態となることが懸念され、未だ十分な安全確保がなされているとはいえない。

【0009】 このような観点において、上記のように安全弁などの付帯部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に電池材料を工夫、改良することにより水系電解質電池である鉛電池やニカド電池と同等の安全性を発揮する非水電解質電池の出現が期待されている。

【0010】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、比較的低温での電解液の気化、分解を抑制し、同時に発火、引火の危険性を減じ、かつ優れた電池性能を有する非水電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用すること、また、上記電解質として、25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用することにより、比較的低温での電解液の気化、分解を抑制し、同時に発火、引火の危険性を減じることができ、かつ高電圧、高放電容量、大電流放電性などの優れた電池性能を有する非水電解質電池が得られること、また、ホスファゼン誘導体と非プロトン性溶媒とを混合する場合、プロトン性有機溶媒はホスファゼン誘導体と共存するため燃焼し難くなり、破裂、発火を抑制できる

ことを見出した。

【0012】即ち、非水電解質電池の根本的な安全確保という観点から、200℃以下の温度で酸化や分解を起こし難く、仮に負極材料であるリチウムの溶融等により電池内部での発火があっても類焼せず、かつ既存の電解質と同等の導電性を有する溶媒として無機高分子材料に着目し、種々探索したところ、基本骨格が窒素とリンからなるホスファゼンの誘導体を電解液の構成物質として用いることが非常に有望であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0013】なお、従来より、ホスファゼン化合物の電池材料への応用はポリホスファゼン（メトキシエトキシポリホスファゼンやオリゴエチレンオキシポリホスファゼンなど）を固体電解質として用いる全固体電池の例があり、この場合、難燃効果は非常に期待できるものの、イオン導電性は通常の液状電解質に比較して1/1000~1/10000とかなり低く、限られた低放電電流における使用にのみ限定され、また優れたサイクル特性の達成は困難である。上記のように液状のホスファゼン誘導体を電解液の構成物質として使用し、通常の液状電解質と同等の導電性、優れたサイクル特性を達成したのは本発明者による新知見である。

【0014】従って、本発明は、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP（センチポイズ）以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又は25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したものである。

【0015】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の非水電解質電池の電解質は、上述したように25℃の粘度が300cP以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又は25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したものである。

【0016】ここで、電解液溶媒であるホスファゼン誘導体としては、例えば $(NPCl_2)_n$ の塩素を種々の置換基Rで置換した $(NPR_2)_n$ （但し、nは3~15である）で表される環状型ホスファゼン誘導体、リン酸と窒素の鎖状結合を基本骨格に持ち、リンに側鎖基Rが付加された、例えば $(R_3(P=N))_m-PR_4$ （但し、mは1~20、Rは一価の有機基、O、又はCの中から選ばれる）で示される鎖状型ホスファゼン誘導体の2者が挙げられる。

【0017】この場合、置換基又は側鎖基Rは一価の有機基であり、Rを適度を選択することにより、電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性を有する溶媒の合成が可能となる。ホスファゼン溶媒への

リチウム塩の溶解メカニズムは未だ不明であるものの、ホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的低い溶液状であり、かつリチウム塩を良好に溶解し得る構造であることが望まれる。このため、置換基又は側鎖基Rはエーテル結合を含むことが有利であり、このようなRとしてはエトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ基又はアルコキシ置換アルコキシ基などを挙げることができ、また上記置換基又は側鎖基中の水素をフッ素、ホウ素等のハロゲン元素で置き換えることも可能である。

【0018】例えば、環状型のホスファゼン誘導体 $(NPR_2)_3$ においてRがプロポキシ基であるホスファゼン誘導体は、25℃における粘度が60cPで、電解液として好適な溶媒となり得、また、リチウム塩の溶解性もホスファゼン誘導体1kgに対して約0.5モルまで可能であり、一般の有機溶媒系電解液と比べて遜色のない非常に良好なリチウムイオン導電性を発揮し得る。

【0019】一方、リンと窒素の鎖状結合を基本骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体において、 $P=N-P$ 構造の両末端部にプロポキシ基を付加したものでは、25℃における粘度を約30cPまで低減することができ、即ち上記環状型に比較してより低粘度化を図ることができ、また、同時にホスファゼン誘導体1kgに対して約1モルまでのリチウム塩溶解性が得られる。以上のことから、電解質としては鎖状型のホスファゼン誘導体を使用することが好ましい。

【0020】上記ホスファゼン誘導体は、非プロトン性有機溶媒を用いない場合、25℃における粘度は300センチポイズ（cP）以下、特に100cP以下のものを使用する。ホスファゼン誘導体の粘度が300cPを超えるとリチウム塩が溶解し難くなり、また正極材料、セパレーターへの濡れ性も低下すると同時に、溶液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、また、氷点以下の低温での使用においては性能不足となる。

【0021】本発明においては、上記ホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を混合したものを電解液溶媒として用いることもできる。この場合、非プロトン性有機溶媒は特に限定されるものではないが、例えば1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等のエーテル化合物やエステル化合物などが好適に用いられる。

【0022】また、ここで用いるホスファゼン誘導体は上記と同様のものを用いることができるが、25℃における粘度は500cP以下、特に300cP以下とする。この粘度が500cPを超えると非プロトン性有機溶媒と混合した後も高粘度となり、このため非水電解質電池として最適なイオン導電性を達成することが困難となる。

【0023】非プロトン性溶媒に混合するホスファゼン

誘導体の割合は、混合溶媒全体に対する体積分率にして50%以上かつ90%以下とすることが好ましい。ホスファゼン誘導体の割合が50%未満では電池の破裂、発火を抑制する効果が十分ではなくなる場合がある。一方、この割合が90%を超えると、ホスファゼン誘導体を単独で用いた場合に近くなるので溶液の粘度が増大し、このため25℃における粘度が300cPを超えるホスファゼン誘導体を用いた場合、大電流放電に適するリチウムイオン導電性が得難くなり、また、氷点以下の低温での使用においては性能不足となる場合がある。

【0024】リチウムイオン源として用いるリチウム塩、即ちホスファゼン誘導体単独溶媒又はホスファゼン誘導体と非プロトン性溶媒との混合溶媒に溶解するリチウム塩としては特に限定されるものではないが、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 及び $\text{LiAsF}_6$ から選ばれた1種又は2種以上が好適に使用される。このリチウム塩の添加量は、上記溶媒1kgに対して0.2~1モルとすることが好ましい。

【0025】上記電池の正極材料としては、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 等の金属酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを使用することができる。

【0026】また、負極材料はリチウムを含むものであるが、具体的にはリチウム金属、リチウムとアルミニウム、インジウム、鉛、亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料などを使用することができる。

【0027】本発明の非水電解質電池においては、上記正負極間に両極の接触による電流の短絡を防ぐためセパレータを介在させることができる。セパレータとしては、両極の接触を確実に防止し得、かつ電解液を通したり含んだりできる材料、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルムなどを挙げることができるが、特に厚さ20~50 $\mu\text{m}$ 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが好ましく用いられる。

【0028】なお、本発明電池のその他の構成部材としては、通常使用されているものを支障なく用いることができる。また、電池の形態は特に制限されず、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の筒型電池など、種々の形態をとることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0030】[実施例1~3、比較例1、2] 化学式 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ で示されるバナジウム酸化物を正極活物質として用い、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 100部に対して導電助剤としてアセチレンブラックを10部、結着剤としてテフロンバインダーを10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノール

ールの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100 $\mu\text{m}$ 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

【0031】次に、厚さ25 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を集電体とし、2枚の上記正極シートにより表面に導電性接着剤を塗布した該集電体を挟み込み、これに厚さ25 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製の微孔性フィルムからなるセパレータを介して厚さ150 $\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、スパイラル構造電極を作製した。このとき正極長さは約260mmであった。

【0032】このスパイラル構造電極を単三型容器に收容し、表1に示す5種類の電解液溶媒それぞれに $\text{LiPF}_6$ を0.5モル/kgの濃度で溶解した電解質を注入して封閉し、5種類の単三型リチウム電池を各々10本ずつ組み立てた。

【0033】ここで、電解液溶媒として用いたホスファゼン誘導体であるホスファゼンNo. 1は、環状構造を持つ $(\text{NPCl}_2)_n$ （但し、 $n$ は3~5）の塩素を $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基で置換することにより得られたものである。ホスファゼンNo. 2は、鎖状構造を持つ $(\text{R}^1_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{R}^2)_n$ において、 $\text{R}^1$ が $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 基、 $\text{R}^2$ が $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基であるものを使用した。また、ホスファゼンNo. 3、4は、No. 1と同様の環状構造を持つ $(\text{NPCl}_2)_n$ （但し、 $n$ は3~5）の塩素を $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、及び $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 基で置換することによる得られたものである。

【0034】上記のようにして作製した5種類の電池について、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を評価し、また、下記の評価法により充放電サイクル性能、高率放電性（放電容量の電流依存性）、及び安全性を評価した。結果を表1に示す。

【0035】（評価法）充放電サイクル特性

上限電圧3.0V、下限電圧2.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で50サイクルまで充放電を繰り返し、その時点での初期に対する容量保持率を調べ、電池3本での平均値を示した。

【0036】高率放電性

5サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電した後、まず50mAで放電し、再度充電し、引き続き500mAで放電した。この操作を電池2本ずつについて行い、各電流値での放電容量を求め、 $(500\text{mAで放電時の放電容量}) / (500\text{mAで放電時の放電容量})$ から容量保持率を求めた。

【0037】安全性

5サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電した後、正負両極をリード線で結線し、外部短絡させて、5本の電池を用いて電池外観の変化、破裂発火の有無をチェックした。

【0038】

【表1】

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保 持 率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保 持 率 (%)	
実 施 例	1	ホスファゼン No.1	60	3.32	210	745	708	95	745	660	89	全く異常 なし
	2	ホスファゼン No.2	35	3.33	190	755	725	96	755	685	91	全く異常 なし
	3	ホスファゼン No.3	100	3.28	220	750	705	94	750	660	88	全く異常 なし
比 較 例	1	ホスファゼン No.4	400	3.28	400	690	585	85	690	470	68	全く異常 なし
	2	プロピレン カーボネート + エチレンカー ボネート	20	3.33	180	760	730	96	760	690	91	3本： 液もれ発生 2本： 破裂発火

## \*両溶媒を50体積%ずつ混合

【0039】表1に示したように、電解液溶媒として有機溶媒を用いた従来の電池（比較例2）は、短絡時に液漏れや破裂、発火を引き起こしているのに対し、適度な粘度のホスファゼン誘導体を電解液溶媒として用いた電池（実施例1～3）は、短絡時にも全く異常がなく、非常に安全であること、また電池性能に関しては、有機溶媒を用いた従来の電池と比較しても劣っていないことがわかる。

【0040】特に、鎖状構造を持つホスファゼン誘導体を用いた実施例2では、内部抵抗が低く、また、電池性能も最も優れていることが認められる。

【0041】また、粘度が300cPを超えるホスファゼン誘導体を電解液溶媒として用いた電池（比較例1）では、短絡時には実施例1～3と同様に発火等の異常が見られなかったが、溶媒粘度が高すぎるため、大電流下の放電容量はかなり少なくなり、またサイクル性能も劣る傾向にある。

【0042】〔実施例4～7、比較例3〕実施例1～3と同様の正極材料及び負極材料、表2に示す5種類の電解液溶媒それぞれにLiPF<sub>6</sub>を0.5モル/kgの濃度で溶解した電解質を用い、実施例1～3と同様の構造

を有する電池を上記電解液溶媒1種類につき10本ずつ組み立てた。

【0043】ここで、ホスファゼン誘導体としては、実施例4～6では、環状構造を持つ(NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>（但し、nは3～5）の塩素を-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基で置換することにより得られたものを用い、実施例7では鎖状構造を持つ(R<sup>1</sup><sub>3</sub>P=N-P(O)R<sup>2</sup><sub>2</sub>)においてR<sup>1</sup>が-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>基、R<sup>2</sup>が-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基であるものを使用した。

【0044】ホスファゼン誘導体と混合する非プロトン溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタンを選択し、ホスファゼン誘導体との混合比を変化させて電解液溶媒を調製した。また、比較例3で用いた電解液溶媒は非プロトン溶媒のみからなるものであり、1, 2-ジメトキシエタンとプロピレンカーボネートとの混合物を用いた。

【0045】上記のように作製した5種類の電池につき、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に併記する。

【0046】

【表2】

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種 (体積% 体積%)	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保持率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保持率 (%)	
実 施 例	4	環状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (60/40)	18	3.28	150	765	730	95	765	705	92	全く異常 なし
	5	環状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (75/25)	24	3.32	170	760	720	95	760	685	90	全く異常 なし
	6	環状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (85/15)	32	3.24	185	760	705	93	760	675	89	全く異常 なし
	7	鎖状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (85/15)	13	3.30	140	760	730	96	760	705	93	全く異常 なし
比 較 例	3	プロピレンカー ボネート/1,2- ジメトキシエ タン (50/50)	10	3.30	140	770	740	96	770	725	94	2本: 液もれ発生 3本: 破裂発火

【0047】表2に示したように、非プロトン性有機溶媒のみからなる電解液溶媒を用いた電池（比較例3）は、短絡時に液漏れや破裂、発火を引き起こしているのに対し、ホスファゼン誘導体と非プロトン性有機溶媒の混合物を電解液溶媒として用いた電池（実施例4～7）は、短絡時にも全く異常がなく、非常に安全であること、また、電池性能に関しては、有機溶媒を用いた従来の電池と比較しても劣っていないことがわかる。

【0048】特に、非プロトン溶媒との混合比が同一の実施例6と実施例7とを比べた場合、鎖状構造を持つホスファゼン誘導体を用いた実施例7の方が環状構造を持

つホスファゼン誘導体を用いた実施例6よりも低粘度の電解液溶媒が得られ、また、電池性能としてもより優れたレベルが達成できることが認められる。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明の非水電解質電池は、電解質としてホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又はホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用しているの、短絡などの異常時にも破裂、発火等の危険性がなく、かつ優れた電池性能を達成できるものである。